



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11029759 A**(43) Date of publication of application: **02.02.99**

(51) Int. Cl.

C09K 3/00
C09K 3/00
A61L 9/01
A61L 9/18
B01J 21/06
C01G 23/00
C01G 23/04
C03C 17/25
C07F 7/28
C09D 1/00
C09D 5/00
C23C 24/08

(21) Application number: **09219703**(22) Date of filing: **09.07.97**(71) Applicant: **TEIKOKU CHEM IND CORP LTD**

(72) Inventor: **SATO TERUBUMI**
NISHIDE RIICHI
SAKASHITA YOSHIAKI

(54) COATING SOLUTION COMPOSITION FOR
FORMING THIN TITANIA FILM AND FORMATION
THE FILM

which exhibits a good miscibility with silica sol in forming a
 titania/silica composite film.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

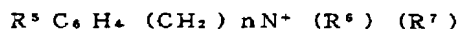
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a titanium-contg. compd. and a coating solution compsn., both suitable for forming a thin titania film on a substrate board, at a low cost in a simple and convenient manner by incorporating a titanium mononuclear complex anion having an aminopolycarboxylic acid and a dioxide ion coordinated thereto and at least one amine compd. selected from three amines as a cation into the subject compd.

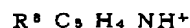
SOLUTION: The three amine compds. are represented by formulas I, II, and III. In the formulas, R¹ to R⁴ are each independently H or a 1-10C alkyl provided at least one of them is an alkyl; R⁵ is dimethylamino, diethylamino, H, or a 1-10C alkyl; (n) is 0 or 1; R⁶ and R⁷ are each H or a 1-10C alkyl; and R⁸ is dimethylamino, diethylamino, H, or a 1-10C alkyl. The objective comp. is obtd. by reacting a complex produced from an aminopolycarboxylic acid and a titanium compd. with an amine in a polar solvent in the presence of an oxidizing agent (e.g. hydrogen peroxide), forms a stable soln., and



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29759

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

| | | | |
|------------------------------------|-----------------------|---------------|--|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
| C 0 9 K 3/00 | | C 0 9 K 3/00 | R |
| | 1 1 2 | | 1 1 2 Z |
| A 6 1 L 9/01 | | A 6 1 L 9/01 | E |
| 9/18 | | 9/18 | |
| B 0 1 J 21/06 | | B 0 1 J 21/06 | M |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願平9-219703 | (71) 出願人 | 000215796 帝国化学産業株式会社 大阪府大阪市西区北堀江 1 丁目 1 番 18 号 |
| (22) 出願日 | 平成 9 年 (1997) 7 月 9 日 | (72) 発明者 | 佐藤 光史 東京都八王子市別所 2 - 29 エストラーセ 長池 4 - 501 |
| | | (72) 発明者 | 西出 利一 福島県郡山市本町 2 - 21 - 5 テオリア郡 山 307 号 |
| | | (72) 発明者 | 阪下 好顕 兵庫県伊丹市千僧 5 丁目 41 帝国化学産業 株式会社伊丹工場内 |

(54) 【発明の名称】 チタニア薄膜形成用塗布液組成物および形成方法

(57) 【要約】

【目的】 チタニア薄膜またはチタニア／シリカ複合膜を形成させるための塗布液組成物の提供

【解決手段】 アミノポリカルボン酸とチタン化合物から得られる錯体を極性溶媒中、酸化剤の存在下にアミンと反応させチタニア膜形成用溶液を得る。または、これにシリカゾルを混合してチタニア／シリカ複合膜形成用溶液を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノポリカルボン酸および二酸化物イオンが配位したチタン単核錯体陰イオンと、陽イオンとして一般式(1)～(3)で示されるアミン化合物の1種以上とを含む化合物およびその溶液組成物

【化1】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または炭素数が1～10のアルキル基であって、 $R^1 \sim R^4$ 中少なくとも一つがアルキル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよい)

【化2】(式中、 R^5 はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水素または炭素数が1～10のアルキル基、 n は0または1の整数、 R^6 、 R^7 は水素または炭素数が1～10のアルキル基を示し、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよい)

【化3】(式中、 R^8 はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水素または炭素数が1～10のアルキル基を示す)

【請求項2】 請求項1の溶液組成物にシリカ(酸化ケイ素)ゾルを加えてなるチタニア/シリカ複合膜用塗布液組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のいずれかの溶液組成物を基板上に塗布し、400℃以上で焼成することを特徴とするチタニア薄膜またはチタニア/シリカ複合膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタニア(酸化チタン)薄膜の形成に使用される溶液組成物に係わる。アナターゼ型結晶構造のチタニアは光によって分極し触媒として働くことは良く知られている。ガラスや金属などの表面に形成されたチタニア薄膜は光があたると酸化触媒として働き、表面の有機物を分解するので優れた防汚、殺菌、消臭効果を発揮する。またチタニア薄膜は高屈折率を有し、高反射膜や低屈折率膜と組み合わせることにより、波長選択反射または吸収膜として利用される。本発明はチタニア薄膜を基板表面上に形成させるのに適した溶液組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 ガラスや金属などの表面にチタニアの薄膜を形成させる方法としては、従来スパッター法、CVD法、蒸着法などのドライ法、ゾルーゲル法、メッキ法、電解重合法などのウェット法が知られている。ドライ法の代表的な方法であるスパッター法は均一で安定した薄膜が得られるものの装置が複雑、高価で製造コストが高くなり、また大面積化が難しいなどの制約がある。ウェット法の代表的な方法であるゾルーゲル法は装置が簡単で大面積化は可能であるが、常に均一、均質なチタニア薄膜を得るには、薄膜形成条件の厳しい制御を必要とするうえ、ゾルーゲル液の化学的変化を抑制することを必要とするなど解消すべき実施上の問題点が数多くあ

る。チタニア薄膜は単独で使用されることに加えて、実用上はシリカとの複合膜として使用されることも多い。ゾルーゲル法によるチタニアゾルとゾルーゲル法によるシリカゾルを混合して塗布し、乾燥し、焼成してチタニア/シリカ複合膜を得るという方法において、前述したようにシリカゾルは安定性が悪く、チタニアゾルはチタンアルコキシドの加水分解速度が速いためにさらに化学的安定性が悪い。チタニアゾル/シリカゾル混合物を用いての複合膜の作成は困難を極める。本発明のチタニア薄膜形成用溶液組成物は、それ自体極めて安定性が良く、また、ゾルーゲル法によるシリカゾルと混合した場合も経時的な変化を殆ど起こさない。

【0003】

【発明が解決しようする課題】 本発明は基板上にチタニアの薄膜を形成させるに適したチタン含有化合物および溶液組成物、およびこれを用いて極めて簡便な方法によって低コストでチタニア薄膜を形成出来る方法を提供する。本発明は、シリカゾルと安定な混合物をつくるチタン含有化合物および溶液組成物またはこれにシリカゾルを添加して成る混合物、およびこれらの組成物を用いて極めて簡便な方法によって低コストでチタニア薄膜またはチタニア/シリカ複合膜を形成させる方法を提供する。

【0004】

【問題を解決するための手段】 本発明者等は簡単な装置で、容易に均質なチタニア薄膜を作成する方法について探索を進めてきたところ、アミノポリカルボン酸とチタン化合物からつくられる錯体とアミンとを、極性溶媒中で過酸化水素などの酸化剤の存在下に反応させて得られるアミノポリカルボン酸と二酸化物イオンが配位したチタン単核錯体陰イオンと、陽イオンとして下記の一般式(1)～(3)

【化1】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または炭素数が1～10のアルキル基であって、 $R^1 \sim R^4$ 中少なくとも一つがアルキル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよい)

【化2】(式中、 R^5 はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水素または炭素数が1～10のアルキル基、 n は0または1の整数、 R^6 、 R^7 は水素または炭素数が1～10のアルキル基を示し、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよい)

【化3】(式中、 R^8 はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水素または炭素数が1～10のアルキル基を示す)で示されるアミン化合物の1種以上とを含有する溶液をガラス、金属などの基板上に塗布し、焼成したところ基板表面への密着性に優れた透明で均質なチタニア薄膜が得られることを発見した。上記アミノポリカルボン酸と二酸化物イオンが配位したチタン単核錯体陰イオンと、陽イオンとしてのアミン化合物を含む溶液は、極めて安定な溶液をつくり、また、チタニア/シリカ複合膜

を作成する際にシリカゾルとの混合安定性が極めて良いことが特徴である。

【0005】本発明のチタン錯体から誘導された溶液組成物は、簡単な装置でスピニング法、ディップ法、流延法のいずれによっても均一で安定な薄膜を与える。この膜は焼成する前であれば、水またはアルコールによって塗布故障膜を容易に除去出来、塗り直し等の修正が出来るので生産時の歩留まりが極めてよくなる。この点は、均質な膜を得る条件が難しく、塗り直し等の修正が出来ないので歩留まりを悪くし、予想以上にコスト高になって実用化が進まないゾルーゲル法には存しない本発明による大きな利点である。この膜を400℃以上で焼成するとゾルーゲル法で得られたチタニア薄膜と同一の物性を持った膜が得られることを確認した。また、本発明のチタン錯体から誘導された溶液組成物はシリカゾルと混合して、上記と同様に塗布、乾燥、焼成してゾルーゲル法で得られるチタニア／シリカ薄膜と同一の物性を持った膜が得られることも確認した。

【0006】本発明の溶液組成物を作成するために用いられるアミノポリカルボン酸としては、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 2-プロパンジアミン四酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、N, N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、2-ヒドロキシ1, 3-プロパンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、本発明に用いられるチタン化合物としては、塩化チタン、臭化チタンなどのハロゲン化チタン、硫酸チタン、硝酸チタン、リン酸チタンなどの酸素酸塩が挙げられる。また、本発明に用いられる酸化剤としては、過酸化水素、過塩素酸、オゾン、酸化鉛、過酸化バリウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0007】本発明で使用するチタン錯体は、例えば次のようにして合成できる。即ち、アミノポリカルボン酸またはその塩を水に懸濁または溶解し、塩化チタン

(I I I) の塩酸溶液を加え、加熱攪拌中空氣を反応液中に導入するなど空氣に充分曝した状態で酸化を促進させながら反応を行うと錯体が結晶として析出する。この結晶を捕集し、水洗、乾燥してチタン錯体を得ることができる。この錯体はそのまま精製することなく本発明の溶液組成物の原料として使用できる。

【0008】本発明に用いられるアミンとしてはn-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチル-n-プロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-ter-ブチルアミン、エチル-n-ブチルアミン、イソプロピル-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、n-ヘキシ

ルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、n-オクチルアミンなどのアルキル基の炭素数が10以下の脂肪族アミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。アルキル基の炭素数が10を越える場合は有機成分が多くなり緻密な膜を得ることが困難である。また、本発明に用いられるアミンとして、ピリジン、4-メチルピリジン、4-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどのピリジン誘導体、ベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミンなどのベンジルアミン誘導体、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジンなどのアニリン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのアミンは、対イオンとしてチタン単核錯体陰イオンと塩を形成し、化合物中あるいは溶液中に存在する。

【0009】本発明に用いられるアミン化合物は、錯体との反応によって生成する塩あるいは付加化合物が水、アルコールに溶解し易いことおよび経時的に結晶が析出することが無いなど安定な液を形成することを目安に選定される。2種以上のアミンを併用して結晶の析出を抑えることも有効である。添加する総アミンの量は、錯体に対してモル比で0.5~5倍、望ましくは1~2倍である。0.5倍以下では錯体のすべてがアミン塩に転化せず、未溶解物が残って均一な塗布液とはならない場合がある。5倍以上の場合には、塗布液にアミン臭が残ったり、塗膜にハジキ等の欠陥が生じて透明均質な膜を形成させることは出来ない。

【0010】本発明の溶液に用いられる溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどの低級アルコールが適している。必要があれば、これらの低級アルコールと混和する他の溶媒を併用することは何ら差し支えない。本発明の化合物はメタノールに良く溶解するので、高濃度の塗布液を調製する場合はメタノールとの混合溶媒にするのが良い。本発明の化合物は水にも良く溶解するが、シリカゾルを添加する場合など水が混合物の安定性を損なう恐れがある場合は水の添加量は最小限に止めるべきである。

【0011】本発明の溶液組成物は、低級アルコールにアミン化合物、アミノポリカルボン酸のチタン錯体、さらに過酸化水素水などの酸化剤を加え錯体が溶解するまで攪拌することによって得られる。溶解を促進するため加温することは有効である。還流温度まで昇温すれば短時間で透明液を得ることが出来、この場合過剰の過酸化水素が除去されるという副次的な効果も期待出来る。酸化剤は、低級アルコール中でアミンとアミノポリカルボン酸のチタン錯体を加熱攪拌し透明溶液が得られた後に添加しても良い。酸化剤の量は、チタン錯体に対して等モルまたは若干過剰に加えるのが適当である。

【0012】この液に、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン類の加水分解重縮合で得られたシリカゾ

ルを任意の割合で添加してチタニア／シリカ複合膜用塗布液とすることもできる。この液はかなり安定で3ヶ月間室温に放置しても沈殿の析出やゲル化などは起こらなかった。

【0013】塗布する基板は、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラスなどのガラス基板、SUSや銅、アルミニウムなどの金属板、アルミナ、シリカ、ジルコニアなどのセラミックス基板から任意に選択出来る。ガラス、金属などの基板上に薄膜を形成させるには、前記塗布液をスピン法、ディップ法、流延法などによって基板上にコートし、溶媒を揮発させた後有機物が燃焼する温度以上で焼成するが、好ましくは400℃以上の高温炉で焼成する。必要があれば比較的低温で予備焼成を行うことも均質な薄膜を得る上で有効であり、また、焼成温度を何段階かに分けることも出来る。焼成は室温から塗布された基板を徐々に高温にまで高めていっても良いし、すでに一定温度に設定されている炉に基板を投入しても良い。こうして得られたチタニア薄膜あるいはチタニア／シリカ複合膜は、ゾルゲル法などで得られたものと同等の物性を有する。本発明の塗布液の作成法を次の実施例でより具体的に明らかにする。

【0014】実施例1

攪拌装置、還流冷却管、温度計、滴下漏斗を取り付けた2Lの四つ口フラスコにイオン交換水1480g、エチレンジアミン四酢酸（以下EDTAと略する）175.36gを仕込み、攪拌しながら約80℃に加熱し、20%の三塩化チタンを含む溶液308.56gを約5分で滴下した。コンプレッサーで毎分約2Lの空気を液中に吹き込みながら約80℃で3時間攪拌を続けた。室温まで冷却し、析出した結晶を濾別した。イオン交換水で結晶を洗浄した後乾燥させ132.1gの白色結晶を得た。IR、元素分析によってこの結晶がEDTAチタン錯体 $[Ti(H_2O)(C_{10}H_{12}N_2O_8)]$ であることを確認した。得られたEDTAチタン錯体を用いて塗布液を作成した。エタノール47.5g、メタノール47.5g、ジ-n-ブチルアミン5.2g、EDTAチタン錯体14.16gを200mlのナス型フラスコに入れ、スターラーで攪拌しながら約70℃に加熱した。錯体は約1時間で殆ど溶解したがさらに1時間加熱攪拌を続けた後室温に冷却し、この液に30%過酸化水素水5gを加え更に1時間還流させて赤橙色の透明な塗布液を得た。5cm×5cm×0.2cmのソーダライムガラスを中性洗剤で洗浄後風乾し、上記塗布液をスピンコーターで塗布した。塗布は500rpmで5秒、1000rpmで60秒で行った。その結果、透明で欠陥のない膜を得た。これを電気炉に入れ、室温から毎分10℃で昇温し550℃に到達してから30分保持して焼成膜を得た。膜厚は約214nm、膜の屈折率は2.09であった。

【0015】実施例2

エタノール47.5g、メタノール47.5g、ジ-n-ブチルアミン5.2g、実施例1で得られたEDTAチタン錯体14.16g、30%過酸化水素水5gを200mlのナス型フラスコに入れ、室温で1時間、40℃で1時間攪拌すると錯体結晶は完全に溶解し、さらに1時間還流させて赤橙色の透明な液を得た。実施例1と同様にしてガラス基板上に塗布し、乾燥、焼成したところ透明で欠陥のないチタニア薄膜が得られた。

【0016】実施例3

- 10 実施例1で得られたEDTAチタン錯体14.16gをエタノール47.5g、メタノール47.5gの混合溶媒に分散させ、N,N-ジメチルベンジルアミン0.3g、ジ-n-ブチルアミン4.9g、30%過酸化水素水5gを加えて室温で1時間、40℃で1時間攪拌した後さらに1時間還流させて赤橙色の透明な液を得た。実施例1と同様にしてガラス基板上に塗布し、乾燥、焼成したところ透明で欠陥のないチタニア薄膜が得られた。膜厚は233nm、屈折率は2.08であった。

【0017】実施例4

- 20 実施例1で得られたEDTAチタン錯体14.16gをメタノール95gに分散させ、ジ-n-ブチルアミン5.2g、30%過酸化水素水5gを加えて室温で1時間攪拌した。さらに1時間加熱還流させ赤橙色の透明な液を得た。5cm×5cm×0.2cmのソーダライムガラスを中性洗剤で洗浄後風乾し、上記塗布液をスピンコーターで塗布した。塗布は500rpmで5秒、1000rpmで60秒で行った。その結果、透明で欠陥のない膜を得た。100℃で30分ブリベークした後、550℃の電気炉に投入し30分焼成した。透明なチタニア膜が得られ、膜厚は205nm、屈折率は2.03であった。

【0018】実施例5

実施例1で得られたEDTAチタン錯体14.16gをエタノール95gに分散させ、ジ-n-ブチルアミン2.6g、ジ-n-ペンチルアミン3.2g、30%過酸化水素水5gを加えて室温で1時間、60℃で1時間攪拌した後さらに1時間還流させた。極く微量の未溶解物があつたが、冷却してろ過し、赤橙色の透明な液を得た。この液は3ヶ月後も透明液のまま安定であった。

- 40 実施例4と同様にして透明で欠陥のない焼成膜を得た。膜厚は233nm、屈折率は1.98であった。

【0019】実施例6

実施例3で得られた塗布液を用いて、中性洗剤で洗浄後風乾した5cm×5cm×0.2cmの石英ガラス上にスピンコーターで塗布した。塗布は500rpmで5秒、1000rpmで60秒で行った。風乾した後、これを電気炉に入れ室温から毎分10℃で昇温し500℃に到達してから30分保持して焼成膜を得た。膜厚は80nm、屈折率は2.08であった。到達温度を変えて同様の実験を行った。到達温度と膜厚、屈折率の関係は

7

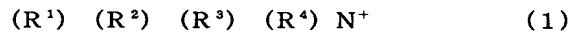
下記の通りである。

| 到達温度 (°C) | 膜厚 (nm) | 屈折率 |
|-----------|---------|------|
| 600 | 78 | 2.32 |
| 700 | 78 | 2.55 |
| 800 | 89 | 2.61 |
| 900 | 67 | 2.62 |

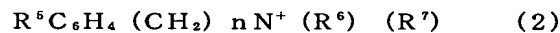
【0020】実施例7

エタノール118g、テトラエトキシシラン46.7g、水3.1g、60%硝酸8.1gを混合し、約2時間還流させてシリカゾルを得た。シリカ換算含量は7.65%である。このシリカゾル0.79gと実施例2で得られたチタニア塗布液（チタニア換算含量2.68%）26.83gを混合した。シリカ/チタニアのモル比は1/9である。同様にシリカゾル3.93gとチタニアゾル14.91g（シリカ/チタニアのモル比5/5）、シリカゾル7.07gとチタニアゾル2.98g（シリカ/チタニアのモル比9/1）を混合した。各混合液を3ヶ月室温で放置したが、沈殿等の生成は見られず安定であった。この混合液について、混合液調製3日後に実施例6と同様にして塗布、乾燥、焼成を行った。到達温度と膜厚、屈折率の関係は下記の通りである

シリカ/チタニアのモル比1/9の場合



【化2】



【化3】



8

| * 到達温度 (°C) | 膜厚 (nm) | 屈折率 |
|-------------|---------|------|
| 500 | 70 | 2.07 |
| 600 | 70 | 2.13 |
| 700 | 66 | 2.15 |
| 800 | 73 | 2.11 |
| 900 | 65 | 2.33 |

シリカ/チタニアのモル比5/5の場合

| 到達温度 (°C) | 膜厚 (nm) | 屈折率 |
|-----------|---------|------|
| 500 | 96 | 1.70 |
| 600 | 78 | 1.73 |
| 700 | 75 | 1.75 |
| 800 | 83 | 1.78 |
| 900 | 80 | 1.85 |

シリカ/チタニアのモル比9/1の場合

| 到達温度 (°C) | 膜厚 (nm) | 屈折率 |
|-----------|---------|------|
| 500 | 129 | 1.41 |
| 600 | 108 | 1.46 |
| 700 | 100 | 1.46 |
| 800 | 100 | 1.48 |
| 900 | 70 | 1.48 |

【化1】

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 01 G 23/00

C 01 G 23/00

C

23/04

23/04

C

C 03 C 17/25

C 03 C 17/25

A

C 07 F 7/28

C 07 F 7/28

F

C 09 D 1/00

C 09 D 1/00

5/00

5/00

Z

C 23 C 24/08

C 23 C 24/08

C